

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-322251

(43)Date of publication of application : 22.11.1994

(51)Int.CI.

C08L 71/02

C08K 5/09

C08L101/10

(21)Application number : 05-132833

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 11.05.1993

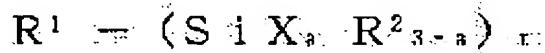
(72)Inventor : WATABE TAKASHI
HIGUCHI TOSHIHIKO
YAMAMOTO HIROTSUGU
DOI TAKAO

(54) COLD-CURING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cold-curing compsn. with a low viscosity, a high elongation, and excellent strengths by mixing an org. polymer having a silicon-contg. group with a tin (II) carboxylate and an acidic and/or basic compd.

CONSTITUTION: A cold-curing compsn. is prep'd. by mixing 100 pts.wt. org. polymer of the formula (wherein R1 is a residue of an org. polymer having a number-average mol.wt. of 5,000 or higher; R2 is a 1-20C monovalent hydrocarbon group; X is a hydrolyzable group; a is 1-3; and n is an integer) having, on average, at least 0.3 silicon-contg. group per molecule, 0.001-10 pts.wt. tin (II) carboxylate, and 0.001-10 pts.wt. acidic and/or basic compd. R1 in the formula is a residue of a polyoxyalkylene polymer having a ratio of the wt.-average to the number-average mol.wt. of 1.5 or lower and is pref. formed by polymerizing an alkylene oxide using a double metal cyanide complex as the catalyst. Pref. examples of the acidic and/or basic compd. are an org. amine compd. and an arom. sulfonic acid compd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-322251

(43)公開日 平成6年(1994)11月22日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 L 71/02
C 0 8 K 5/09
C 0 8 L 101/10

識別記号
LQC

府内整理番号

F I

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平5-132833

(22)出願日 平成5年(1993)5月11日

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 渡部 崇
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 橋口 俊彦
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 山本 博嗣
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

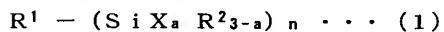
(57)【要約】

【構成】 亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いて製造した数平均分子量19000 ($M_w / M_n = 1.1$ 0) のポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらにメチルジメトキシシランを付加反応させて得た、1分子当り平均1.6個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体にジオクチル酸スズ及びラウリルアミンからなる触媒混合物を添加し、組成物を得た。

【効果】 優れた伸びと強度物性と低い粘度を有する組成物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一分子が下記一般式(1)で表され、かつ全分子平均で一分子当り0.3個以上のケイ素含有基を有する有機重合体(A) 100重量部、2価のスズカルボン酸塩、2価の鉛カルボン酸塩およびビスマスカルボン酸塩から選ばれる少なくとも1のカルボン酸塩(B) 0.001~10重量部ならびに酸性化合物および/または塩基性化合物(C) 0.001~10重量部を含有する室温硬化性組成物。



(式中R¹は数平均分子量5000以上の有機重合体の残基。R²は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基。Xは加水分解性基。aは1、2または3。nは整数。)

【請求項2】 上記一般式(1)中のR¹が、数平均分子量5000以上、重量平均分子量/数平均分子量(以下、M_w/M_nとする)が1.5以下のポリオキシアルキレン重合体の残基である、請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項3】 上記一般式(1)中のR¹が、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の残基である、請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項4】 アルキレンオキシドがエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種である、請求項3の室温硬化性組成物。

【請求項5】 酸性化合物および/または塩基性化合物(C)が有機アミン化合物である、請求項1の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、例えば変成シリコーン系樹脂として知られるような、末端加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化して、シーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そのような末端加水分解性ケイ素基を有する公知の重合体は、例えば特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報、特公昭61-18582号公報等に提案されている。

【0004】 また末端加水分解性ケイ素基を有する重合体のうち、特に加水分解性ケイ素基として、アルコキシリル基を有する化合物では、室温硬化性を付与するために、いわゆる硬化触媒を使用することが通常行われ

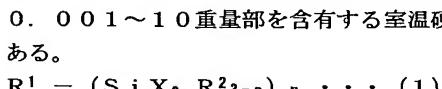
る。

【0005】 そのような硬化触媒としては、一般にカルボン酸の金属塩、酸性化合物または塩基性化合物等が知られているが、なかでも4価の有機スズ化合物または2価のスズのカルボン酸塩が一般的である。特に特公昭61-60867号公報に記載されている2価のスズカルボン酸塩と酸性化合物または塩基性化合物との組合せは2液シーリング剤用の触媒として使用した場合、硬化物の圧縮永久歪性が著しく改善されることから非常に有効な方法である。

【0006】 しかしながら、2価のスズのカルボン酸塩と酸性化合物または塩基性化合物との組合せを触媒として使用し、前記の公知例に提案されている比較的短い分子量のポリエーテル化合物をジハロゲン化合物でつなぎあわせて高分子量化したのち加水分解性ケイ素基を導入する方法により製造された、加水分解性ケイ素基を有する重合体と、充填剤等からなる混合物を硬化させた場合、必要な可使時間が得られるような触媒の使用量にすると、深部硬化性すなわち硬化物全体の硬度の発現が悪くなる欠点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明はそのような欠点を解消しようとするものであり、すなわち一分子が下記一般式(1)で表され、かつ全分子平均で一分子当り0.3個以上のケイ素含有基を有する有機重合体(A) 100重量部、2価のスズカルボン酸塩、2価の鉛カルボン酸塩およびビスマスカルボン酸塩から選ばれる少なくとも1のカルボン酸塩(B) 0.001~10重量部ならびに酸性化合物および/または塩基性化合物(C) 0.001~10重量部を含有する室温硬化性組成物である。



【0008】 上記一般式(1)中のR¹は、数平均分子量5000以上、M_w/M_nが1.5以下のポリオキシアルキレン重合体の残基であることが好ましい。

【0009】 数平均分子量5000以上、M_w/M_nが1.5以下のポリオキシアルキレン重合体は、特定の触媒、例えば複合金属シアン化物錯体やポルフィリン錯体などを用いて製造されるが、特に、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体が好ましい。該ポリオキシアルキレン重合体は、触媒の存在下少なくとも1つの水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0010】 複合金属シアン化物錯体触媒などを使用し

て製造したポリオキシアルキレン重合体は従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したポリオキシアルキレン重合体より M_w/M_n が狭く、従来に比較して、より高分子量でより低粘度化が実現できる。

【0011】該ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましく、特に、2~4が好ましい。ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキシレン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物およびまたはこれらの共重合体が挙げられる。

【0012】特に好ましいポリオキシアルキレン重合体はポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよびポリオキシプロピレンテトラオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0013】一般式(1)中のR²は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、プロペニル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0014】一般式(1)中のXは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ヒドリド基などがある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基等が例示できる。一般式(1)中のaは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0015】次に有機重合体(A)の製造方法について説明する。本発明における有機重合体(A)は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にケイ素含有基を導入して製造されるものが好ましい。このような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的の低温でも柔軟さを保持し、シーリング材、接着剤等へ利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0016】(イ)官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入したものと、下記一般式(2)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

$HS_i X_a R^{23-a} \dots \quad (2)$

(式中R²、X、aは前記に同じ。)

ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン重

合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0017】(ロ)官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に下記一般式(3)で表される化合物を反応させる方法。

10 $R^{23-a} - S_i X_a - R^3 NCO \dots \quad (3)$

(式中R²、X、aは前記に同じ。R³は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0018】(ハ)官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリエンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に下記一般式(4)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。

$R^{23-a} - S_i X_a - R^5 W \dots \quad (4)$

(式中R⁴、R⁵、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、

20 カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0019】(ニ)官能基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(4)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0020】ケイ素含有基数は全分子平均で一分子当たり0、3個以上である。

【0021】本願発明における有機重合体(A)として、数平均分子量5000~30000の有機重合体が使用できる。該有機重合体の数平均分子量が5000より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、数平均分子量が30000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度は著しく大きくなってしまい、実用性が低くなる。数平均分子量は特に8000~30000が好ましい。

【0022】本発明では硬化触媒を使用することが必須であるが、特に2価のスズカルボン酸塩、2価の鉛カルボン酸塩およびビスマスカルボン酸塩から選ばれる少なくとも1のカルボン酸塩(B)と酸性化合物および/または塩基性化合物(C)を触媒として使用する。カルボン酸塩(B)として特に好ましいのは2価のスズカルボン酸塩および/またはビスマスカルボン酸塩であり、これらは単独もしくは混合物として使用してよい。本発明ではこれら金属カルボン酸塩(B)と酸性化合物および/または塩基性化合物(C)を触媒として併用する。

【0023】具体的には本発明の2価のスズカルボン酸塩としては、オクチル酸スズ、ラウリル酸スズ、ステアリン酸スズのようなスズの脂肪族カルボン酸塩が挙げられる。2価の鉛カルボン酸塩としてはオクチル酸鉛、ラウリル酸鉛、ステアリン酸鉛のようなスズの脂肪族カル

ボン酸塩が挙げられる。ビスマスカルボン酸塩としてはオクチル酸ビスマス、ビスマスバーサレート（混合脂肪酸塩）などのビスマスの脂肪族および／または脂環族カルボン酸が挙げられる。

【0024】本発明の酸性化合物としては有機酸または無機酸のような酸性化合物が使用できる。なかでも特に有機カルボン酸化合物および有機スルホン酸化合物が好ましく、具体的にはギ酸、酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カブリル酸、オクチル酸、クロル酢酸、コハク酸、などの脂肪族モノおよびポリカルボン酸化合物、安息香酸などの芳香族カルボン酸化合物、パラトルエンスルホン酸などの芳香族スルホン酸化合物が好ましい。また無機酸としては塩酸、硝酸、硫酸などやケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムなどの無機固体酸を挙げられる。

【0025】塩基性化合物としては、有機アミン化合物が好ましく、具体的にはオクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、アニリンなどの脂肪族および芳香族モノアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、フェニレンジアミンなどの脂肪族および芳香族ポリアミン等が使用できる。酸性化合物および／または塩基性化合物（C）としては有機アミン化合物が好ましい。

【0026】硬化触媒の使用量としては、有機重合体（A）100重量部に対し、金属のカルボン酸塩（B）を0.001～10重量部、酸性化合物および／または塩基性化合物（C）を0.001～10重量部の範囲で使用するのが好ましく、特に、金属カルボン酸塩（B）0.05～3重量部、酸性化合物および／または塩基性化合物（C）が0.05～3重量部使用するのが好ましい。

【0027】本発明の組成物は、さらに公知の種々の充填剤、可塑剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては、公知の充填剤が使用でき、具体的には、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスバルーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填剤が使用できる。

【0028】可塑剤としては、公知の可塑剤が使用でき、具体的にはジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ベンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクリレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化

パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0029】添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0030】本発明の室温硬化性樹脂組成物は、特に弹性シーラント用、接着剤用としてしようできる。

【0031】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0032】【参考例1】特開平3-72527号公報に記載の方法により、分子量1000のジエチレングリコールプロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量19000（ $M_w/M_n = 1.10$ ）のポリオキシプロピレンジオールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.6個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体（P1）を得た。

【0033】【参考例2】特開平3-72527号公報に記載の方法により、分子量100のグリセリンプロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量15000（ $M_w/M_n = 1.10$ ）のポリオキシプロピレントリオールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.4個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体（P2）を得た。

【0034】【参考例3】参考例1と同様に得た、数平均分子量10000（ $M_w/M_n = 1.10$ ）のポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.2個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体（P3）を得た。

【0035】【参考例4】特開平3-72527号公報に記載の方法により、ベンタエリスリトールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量18000の（ $M_w/M_n = 1.10$ ）のポリオキシプロピレンテトラオールを得、末端水酸基をアリルエーテル基に変換しさらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均2.6個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体（P4）を得た。

【0036】【参考例5】特公昭61-49332号公報記載の方法に基づき数平均分子量4000のポリオキシプロピレンジオールをプロモクロロメタンと反応さ

せ、さらに末端水酸基をアリルクロリドと反応させて、末端アリルエーテル基としたのち、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、有機重合体（P5）を得た。この有機重合体のポリオキシプロピレンピレンジオール換算の数平均分子量は11000 ($M_w / M_n = 1.7$) であった。

【0037】【参考例6】ジオクチル酸スズ100重量部に対し、ラウリルアミン30重量部を加えて良く混合し、触媒混合物（C）を得た。

【0038】【実施例および比較例】参考例1～5で合成した重合体（P1～P5）100重量部に触媒混合物（C）を1重量部加え、25℃、60%湿度条件下、7日間養生した後、50℃、60%湿度条件下、7日間養生して50%モジュラス（ M_{50} ）（kg/cm²）、破断時強度（kg/cm²）、破断時伸度（%）、重合体*

*粘度（25℃、BH型粘度計による）（cps）を測定した。表1にまとめる。

【0039】また重合体（P1～P5）100重量部に対し、炭酸カルシウム160重量部、酸化チタン20重量部、ジオクチルフタレート60重量部、水添ヒマシ油5重量部、フェノール系酸化防止剤1重量部を加え混練した後、参考例6で得られた触媒混合物（C）を23℃恒温室で指触タックフリータイムが4時間になるように必要量（重量部、表1に示す）を添加し、よく混合し、それらを常温下に放置し、1日後、2日後、3日後および7日後の硬化物の硬度の測定を行った。ただしサンプル厚みは1cm、高分子計器製硬度計C2型、23℃で測定した。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

使用重合体	P1	P2	P3	P4	P5
M_{50}	1.1	1.3	1.3	1.3	1.1
破断時強度	4.6	4.4	4.7	4.4	4.2
破断時伸度	360	300	360	300	310
重合体粘度	16000	10000	8000	10000	14000
硬化物硬度					
1日後	27	29	28	29	15
2日後	29	31	30	31	19
3日後	30	32	32	33	23
7日後	30	32	32	33	29
触媒添加量	3	3	2.8	2.8	3.5

【0041】

【発明の効果】本発明の複合金属シアン化物錯体触媒を使用して、開始剤にアルキレンオキシドを重合して得られたポリオキシアルキレン重合体を本質的に主鎖に有する加水分解性ケイ素基含有有機重合体を硬化成分とする

室温硬化性組成物は、従来知られている比較的低数平均分子量の重合体を鎖延長して製造する重合体に比較して、優れた伸びと強度物性と低い粘度を有するという効果を有する。

フロントページの続き

(72) 発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内